

ŠUMARSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU
DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ
DRVNOTEHNOLOŠKI PROCESI

MATIJA ABRAMOVIĆ

UTJECAJ NANOČESTICA CERIJEVOG (IV) OKSIDA NA SVOJSTVA
VODENIH POLIAKRILATNIH LAZURA ZA DRVO

DIPLOMSKI RAD

ZAGREB, 2016.

ŠUMARSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU
DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK

UTJECAJ NANOČESTICA CERIJEVOG (IV) OKSIDA NA SVOJSTVA
VODENIH POLIAKRILATNIH LAZURA ZA DRVO

DIPLOMSKI RAD

Diplomski rad: Drvnotehnološki procesi

Predmet: Tehnološki procesi površinske obrade drva

Ispitno povjerenstvo: 1. Prof. dr. sc. Vlatka Jirouš- Rajković

2. Doc. dr. sc. Vjekoslav Živković

3. Dr. sc. Josip Miklečić

Student: Matija Abramović, univ.bacc.ing.techn.lign.

JMBAG: 0068216044

Broj indeksa: 592/14.

Datum odobrenja teme: 22.03.2016.

Datum predaje rada: 22.08.2016.

Datum obrane rada: 23.09.2016.

ZAGREB, 2016.

Dokumentacijska kartica

Naslov	Utjecaj nanočestica cerijevog (IV) oksida na svojstva vodenih poliakrilatnih lazura za drvo
Title	The impact of cerium dioxide nanoparticles on properties of polyacrylate exterior wood stains
Autor	Matija Abramović
Adresa autora	Gornja Garešnica 7, 43280 Garešnica
Mjesto izrade	Šumarski fakultet u Zagrebu
Vrsta objave	Diplomski rad
Mentor	Prof. dr. sc. Vlatka Jirouš- Rajković
Izradu rada pomogao	Dr. sc. Josip Miklečić
Godina objave	2016.
Obujam	51 stranica sveukupno, 39 slika, 2 tablice i 18 navoda literature
Ključne riječi	Nanotehnologija, nanočestice, cerijev (IV) oksid, poliakrilatna lazura
Key words	Nanotechnology, nanoparticles, cerium dioxide, polyacrylate stain
Sažetak	<p>Dodavanjem nanočestica u premaze za drvo mogu se poboljšati njihova svojstva poput otpornosti na ultraljubičastu svjetlost, otpornosti na ogrebotine, otpornosti na bakterije, na vodu, vatru i sl. Nanočestice zbog svoje male veličine znatno smanjuju raspršivanje svjetlosti i ne utječu u većoj mjeri na prozirnost premaza. U ovom su radu poliakrilatnoj debeloslojnoj lazuri za drvo dodane čestice cerijevog (IV) oksida u tri različite koncentracije i praćene su promjene dinamičke viskoznosti lazure, suhe tvari, gustoće lazure te debljine suhog filma i tvrdoće. Na slobodnim filmovima lazure ispitivana su mehanička svojstva slobodnih filmova i kemijske promjene na površini te promjene transmitancije. Promjene boje i sjaja mjerene su nakon umjetnog starenja u QUV uređaju. Dobiveni rezultati govore nam da nanočestice utječu na viskoznost premaza, udio suhe tvari, gustoću, čvrstoću, transmitanciju te stabilnost boje i sjaja prilikom starenja, a nemaju utjecaj na debljinu suhog filma, istezanje i kemijske promjene na površini slobodnih filmova.</p>

Sadržaj

POPIS SLIKA	VI
POPIS TABLICA	VIII
1. UVOD.....	1
<i>1.1. Vodene lazure.....</i>	<i>2</i>
<i>1.2. Cerij</i>	<i>3</i>
<i>1.3. Nanotehnologija.....</i>	<i>4</i>
<i>1.4. Nanomaterijali</i>	<i>5</i>
2. CILJ ISTRAŽIVANJA	6
3. MATERIJALI I METODE ISPITIVANJA	6
<i>3.1. Materijali za ispitivanje</i>	<i>6</i>
<i>3.2. Metode ispitivanja.....</i>	<i>9</i>
3.2.1. Ubrzano (laboratorijsko) izlaganje u QUV uređaju	9
3.2.1. Metoda mjerenja viskoznosti.....	11
3.2.2. Metoda mjerenja gustoće.....	12
3.2.3. Metoda mjerenja suhe tvari	14
3.2.4. Metoda mjerenja debljine suhog filma	14
3.2.5. Metoda mjerenja tvrdoće	16
3.2.6. Metoda mjerenja mehaničkih svojstava	17
3.2.7. Metoda mjerenja boje	20
3.2.8. Metoda mjerenja sjaja	22
3.2.9. Određivanje kemijskih promjena na površini uzoraka slobodnih filmova	23
3.2.10. Određivanje transmitancije slobodnih filmova premaza	24
4. REZULTATI.....	26
<i>4.1. Rezultati mjerenja viskoznosti.....</i>	<i>26</i>
<i>4.2. Rezultati mjerenja gustoće</i>	<i>30</i>
<i>3.3. Rezultati mjerenja suhe tvari</i>	<i>30</i>
<i>4.4. Rezultati mjerenja debljine suhog filma.....</i>	<i>31</i>

4.5. Rezultati mjerenja tvrdoće	32
4.6. Rezultati mjerenja mehaničkih svojstava	32
4.7. Rezultati mjerenja promjene boje	33
4.8. Rezultati mjerenja sjaja	36
4.9. Rezultati određivanja kemijskih promjena na površini uzoraka slobodnih filmova.....	38
4.10. Rezultati određivanja transmitancije slobodnih filmova premaza	39
5. ZAKLJUČAK	40
LITERATURA.....	42

POPIS SLIKA

- Slika 1. Disperzija cerijevog oksida
- Slika 2. Miješalica IKA® WERKE RW 16 basic
- Slika 3. Spiralni aplikator
- Slika 4. QUV uređaj za ubrzano izlaganje
- Slika 5. Položaj UV lampi i uzoraka u QUV uređaju (Q-LAB, 2016)
- Slika 6. Rotacijski viskozimetar
- Slika 7. Mjerenje mase praznog piknometra
- Slika 8. Mjerenje mase punog piknometra
- Slika 9. Pune posudice u sušioniku
- Slika 10. Mjerenje debljine suhog filma pomoću komparatora
- Slika 11. Mjerenje debljine suhog filma pomoću mikrometra
- Slika 12. Uzorak za mjerenje komparatorom
- Slika 13. Königovo njihalo
- Slika 14. Univerzalni uređaj za ispitivanje mehaničkih svojstava
- Slika 15. Uzorak između čeljusti
- Slika 16. Izgled uzorka prije i poslije ispitivanja
- Slika 17. Sustav boja $L^*a^*b^*$ (CIE, 1976)
- Slika 18. Uređaj za određivanje promjene boje i parametara boje
- Slika 19. Uzorak za mjerenje boje i sjaja
- Slika 20. Uređaj za mjerenje sjaja
- Slika 21. Shimadzu 8400S spektrofotometar (a) i uzorak slobodnog filma pripremljen za mjerenje (b)
- Slika 22. Shimadzu spektrofotometar UVmini 1240 (a) i uzorak slobodnog filma pripremljen za mjerenje (b)
- Slika 23. Mjerenje viskoznosti osnovnog premaza rotacijskim viskozimetrom opremljenim vretenom 2
- Slika 24. Mjerenje viskoznosti osnovnog premaza rotacijskim viskozimetrom opremljenim vretenom 3
- Slika 25. Mjerenje viskoznosti osnovnog premaza s 1 % cerijevog oksida rotacijskim viskozimetrom opremljenim vretenom 2
- Slika 26. Mjerenje viskoznosti osnovnog premaza s 1 % cerijevog oksida rotacijskim viskozimetrom opremljenim vretenom 2

- Slika 27. Mjerenje viskoznosti osnovnog premaza s 2 % cerijevog oksida rotacijskim viskozimetrom opremljenim vretenom 2
- Slika 28. Mjerenje viskoznosti osnovnog premaza s 2 % cerijevog oksida rotacijskim viskozimetrom opremljenim vretenom 3
- Slika 29. Udio suhe tvari u odnosu na koncentraciju cerijevog oksida u lazuri
- Slika 30. Debljina suhog filma mjerena mikrometrom i komparatorom
- Slika 31. Čvrstoća premaza povećanjem udjela nanočestica u lazurama
- Slika 32. Elastičnost premaza povećanjem udjela nanočestica u lazurama
- Slika 33. Prikaz promjena svjetline (ΔL^*) na sustavima premaza OP i C2
- Slika 34. Prikaz promjene koordinate a^* na sustavima premaza OP i C2
- Slika 35. Prikaz promjene koordinate b^* na sustavima premaza OP i C2
- Slika 36. Prikaz ukupne promjene boje (ΔE^*) na sustavima premaza OP i C2
- Slika 37. Prikaz promjene sjaja na sustavima premaza OP i C2
- Slika 38. FTIR spektri slobodnih filmova osnovnog premaza i premaza s dodatkom nanočestica
- Slika 39. Transmitancija slobodnih filmova osnovnog premaza i premaza s dodatkom nanočestica

POPIS TABLICA

- Tablica 1. Gustoća premaza u odnosu na udio nanočestica cerijevog oksida
- Tablica 2. Rezultati mjerenja tvrdoće premaza (broj titraja)

1. UVOD

Drvo u vanjskim konstrukcijama prolazi kroz niz kemijskih i fizikalnih promjena koje uzrokuju polaganu razgradnju njegove površine, što se uobičajeno naziva starenjem drva. Voda, bilo u obliku vodene pare, bilo u tekućem obliku i ultraljubičasti dio sunčeve svjetlosti glavni su činitelji propadanja drva u vanjskim konstrukcijama. Izloženost drva vlažnosti, što potiče biološku razgradnju je neposredno ili posredno glavni uzrok oštećenja; oko 80 % svih šteta u vanjskim drvnim konstrukcijama povezano je s vlagom. Tako se i svi postupci poboljšanja trajnosti baziraju na sprečavanju štetnog utjecaja vode i ultraljubičastog zračenja na drvo, bilo promjenom sastojaka drva kemijskom modifikacijom, bilo toplinskom obradom. Nadalje, uvođenjem novih materijala za površinsku obradu koji sadržavaju čestice nano veličina, tzv. nanopremaza, poboljšava se vodoodbojnost i postojanost površine na svjetlost (Jirouš-Rajković i sur., 2006).

Dodavanjem nanočestica u premaze za drvo mogu se poboljšati njihova svojstva poput otpornosti na ultraljubičastu svjetlost, otpornost na ogrebotine, otpornost na bakterije, na vodu, vatru i sl. Nanočestice zbog svoje male veličine znatno smanjuju raspršivanje svjetlosti i ne utječu u većoj mjeri na prozirnost premaza.

U ovom su radu poliakrilatnoj debeloslojnoj lazuri za drvo dodane čestice cerijevog (IV) oksida u tri različite koncentracije i praćene su promjene dinamičke viskoznosti lazure, suhe tvari, gustoće lazure te debljine suhog filma i tvrdoće. Na slobodnim filmovima lazure ispitivana su mehanička svojstva slobodnih filmova i kemijske promjene na površini te promjene transmitancije. Promjene boje i sjaja mjerene su nakon umjetnog starenja u QUV uređaju.

Cerijev oksid je odabran jer je s njim do sad napravljeno najmanje pokusa u odnosu na titanijev dioksid (TiO_2) i cinkov oksid (ZnO) koji također poboljšavaju svjetlootpornost premaza.

Rezultati prethodnih istraživanja pokazali su da nanočestice titanijevog dioksida (TiO_2) štite premaz i podlogu tako što blokiraju ultravioletno (UV) svjetlo te im produljuju vijek trajanja. Prednosti titanijevog dioksida su neotrovnost i ne razgradivost pod utjecajem UV svjetla te ne migrira prema površini premaza. Nedostatci su mu da se teško dispergira i potencijalni je fotokatalizator. Nanočestice TiO_2 smanjuju utjecaj UVA svjetla raspršivanjem, a UVB svjetla apsorpcijom. Cerijev oksid također pruža zaštitu od UV svjetla, ali razlika je u

tome što kod cerijevog oksida ne dolazi do fotokatalitičkog efekta. Cerijev oksid osigurava transparentnost premaza pri valnim duljinama svjetla od 400 - 800 nm, a indeks refrakcije mu je 2,1 - 2,2. Osim zaštite od zračenja, cerijev oksid može povećati otpornost na grebanje i udarce te smanjiti osjetljivost na vodu. Cinkov oksid (ZnO) nano veličine najviše se koristi za zaštitu premaza od štetnog UV svjetla. Nanočestice ZnO u premazima su stabilne i ne migriraju prema površini što produljuje vijek trajanja premaza (Hegedus i dr. 2008.).

1.1. Vodene lazure

"Lazure su djelomično transparentni površinski premazi, koji su malo do srednje pigmentirani i omogućavaju da struktura drva ostane vidljiva, a ujedno štite drvo od klimatskih i mehaničkih utjecaja. Istodobno, dekorativno ga ukrašavaju. Uz sve navedeno, još štite drvo od masnoće, a prilično su otporne na blaga sredstva za čišćenje i blage kemikalije. Jednostavne su za rukovanje. Važna svojstva lazura su paropropusnost i jednostavno obnavljanje. Ovisno o svom sastavu, one penetriraju u drvo ili ostvaruju tanji ili deblji film na površini" (Belinka, n.d.).

Pri korištenju lazurnih premaza, potrebno je osobitu pozornost posvetiti preporučenoj potrošnji pojedinog proizvoda, jer će se samim poštivanjem uputa za uporabu postići kvalitetna i dugotrajna zaštita drva.

Prema debljini suhog filma postoje 4 kategorije (Jirouš-Rajković, 2015):

- lazure minimalne debljine filma: srednja debljina manja od 5 μm
- lazure male debljine filma: srednja debljina od 5 do 20 μm
- lazure srednje debljine filma: srednja debljina filma od 20 do 60 μm
- lazure velike debljine filma: srednja debljina filma veća od 60 μm

Prema transparentnosti postoje 3 kategorije (Jirouš-Rajković, 2015):

- netransparentne
- polu-transparentne
- transparentne

Prema sjaju postoji 5 kategorija (Jirouš-Rajković, 2015):

- Mat (vrijednost reflektancije do 10)
- Polu-mat (vrijednost reflektancije 10-35)
- Polu-sjaj (vrijednost reflektancije 35-60)
- Sjaj (vrijednost reflektancije 60-80)
- Visoki sjaj (vrijednost reflektancije veća od 80)

1.2. Cerij

"Cerij je najrašireniji kemijski element lantanove serije. Otkrio ga je 1803. g. M. H. Klaproth, a neovisno od njega i W. Hisinger i J. J. Berzelius. Prvi su ga proizveli Hillebrand i Norton 1875. godine. Ime je dobio po asteroidu Ceresu. U prirodi ga se nalazi u smjesi sa ostalim lantanidima. U Zemljinoj kori koncentracija mu je oko 70 ppm. Cerij je mekan, paramagnetičan metal boje i sjaja poput željeza." (PSE by Borislav Dopuđa 1999-2008).

"Poznato je više temperaturno ovisnih kristalnih modifikacija cerija (alfa, beta, gama, delta), a pri standardnim uvjetima stabilna je gama-forma koja ima kubičnu, plošno centriranu, kristalnu rešetku. Cerij je kemijski vrlo reaktivan. Brzo reagira s razrijeđenim mineralnim kiselinama i vodom, a s lužinama ne reagira. Na zraku se oksidira gubeći sjaj (brže uz vlagu i povišenu temperaturu) i postaje najprije žut, zatim smeđ i na kraju siv. Pri temperaturi 160-180 °C na zraku se zapali, a u čistom kisiku već pri 150 °C. Zapaljen daje zasljepljujući bljesak jači od zapaljenog magnezija." (PSE by Borislav Dopuđa 1999-2008).

"Elementarni cerij djeluje kao jako redukcijsko sredstvo, a može reducirati CCl_4 i CO_2 pa se oni ne mogu upotrijebiti za gašenje zapaljenog cerija. Lako se legira s ostalim metalima. Cerij se rijetko upotrebljava u čistom stanju već prvenstveno u legurama. Najpoznatija legura je tzv. mischmetal (50 % Ce, 25 % La, 18 % Nd, 5 % Pr i 2 % ostalih elemenata iz grupe rijetkih zemalja). Ova legura ima jako izražena piroforna svojstva. Dodatkom još nekih metala (18 - 30 % Fe, do 3 % Zn i Mg, malo Al i Cu) dobiju se piroforne legure koje se koriste za izradu kresiva upaljača i rudarskih svjetiljaka te kao dodatak elektrodama svjećica benzinskih motora jer pospješuju stvaranje iskre." (PSE by Borislav Dopuđa 1999-2008).

1.3. Nanotehnologija

Nanotehnologija je nova tehnološka grana koja izravno upravlja s nanočesticama, a temelji se na njihovom poznavanju i kontroli. Nanotehnologija se bavi činjenicama da se svojstva materijala mogu drastično promijeniti kada veličina čestica pada ispod 100 nanometara u jednoj dimenziji. Nanomaterijali se već primjenjuju i u bojama i lakovima. Nanočestice mogu poboljšati svojstva premaza na nekoliko načina. Naš fokus je na poboljšanju otpornosti na ultraljubičaste zrake i vodu i utjecaj na mehanička svojstva filma premaza.

"Riječ (izraz) nanotehnologija prvi je uveo nekadašnji profesor Norio Taniguchi Sveučilišta u Tokiju (Tokyo Science University) na međunarodnoj konferenciji inženjerstva održanoj u Tokiju 1974. godine. Termin "nano", koja u grčkom jeziku znači "patuljak", odnosi se na dimenzije raspona 10^{-9} odnosno 1 nanometar = 10^{-9} m." (Piližota, 2009).

Pojam nanostrukturirani materijali ili nanofazni materijali odnosi se na materijale čije su dimenzije faza (čestica praška, zrna strukture ili proizvedenih slojeva) reda veličine od nekoliko stotinjaka nanometara. Krute čestice nanometarskih veličina mogu se dispergirati u lazurama i poboljšati njihova svojstva, a da one same zbog svojih dimenzija ostanu nevidljive. Primjena nanočestica u prozirnim materijalima zasniva se na fizikalnoj pojavi prema kojoj ona komponenta u sustavu koja ima dimenzije manje od jedne desetine valne duljine svjetlosti ne pridonosi raspršivanju svjetlosti i ne mijenja refrakcijski indeks. Ako su, dakle, čestice manje od približno 40 nm, one neće biti vidljive u optičkom dijelu spektra.

Nanoslojevi su nanometarski tanki slojevi koji se kontrolirano nanose ili se sami organiziraju na površini suptrata. Ono što je najveća prednost i glavna odlika nanotehnologije, ujedno je i njena najveća mana tj. opasnost, a to je veličina čestica kojima se bavi. Svijet nanotehnologije golom je oku nevidljiv, ali je njegov potencijalni učinak na naš svijet ogroman (Tehnische Information L-NI, 2007).

1.4. Nanomaterijali

Nanomaterijali su jednokomponentni ili višekomponentni materijali kod kojih je barem jedna dimenzija komponente u rasponu između 0,1 i 100 nm. Toj skupini pripadaju nanočestice, nanovlakna i nanocjevčice, nanokompoziti i nanostrukturirane površine. U površinskoj obradi drva premazi su najviše pod utjecajem nanotehnologije. Glavni razlog je mogućnost poboljšanja svojstava premaza. Pojam nanostrukturirani materijali ili nanofazni materijali odnosi se na materijali čije su dimenzije faza (čestica praška, zrna strukture ili proizvedenih slojeva) reda veličine od nekoliko do stotinjak nanometara. Nanomaterijali su čestice određene nanometrom kao mjernom jedinicom. Nanometar je milijarditi dio metra, osamdeset tisuća puta tanji od ljudske vlasi. Iako su kvantna svojstva tih čestica (građevnih jedinica tvari - atoma i molekula) poznata još od početka 20. stoljeća, manipuliranje njima i njihova raširena primjena počela je tek prije nešto više od 25 godina, tj 1981. Premazi s nanočesticama imaju dvije velike prednosti:

- relativno velika međumolekularna energija
- prozirnost premaza

Dodavanjem nanočestica u premaz može se znatno utjecati na njegova svojstva. U prvom redu poboljšavaju se mehanička svojstva, a zbog male veličine znatno smanjuju raspršivanje svjetlosti te na taj način zadržavaju prozirnost premaza.

Odgovarajućom smjesom i veličinom nanočestica može se utjecati na propusnost premaza na vodenu paru i plinove. Sve je veći interes za nanočestice silicija, titana, cinka, cerija, aluminijske i srebra u premazima za drvo. Nanočestice se mogu koristiti kao dodatci premazima ili se mogu nanositi kao tanki filmovi (nanoslojevi) direktno na površinu.

Cerijev oksid pruža zaštitu od UV svjetla isto kao i titanijev dioksid, ali razlika je u tome što kod cerijevog oksida ne dolazi do fotokatalitičkog efekta. Cerijev oksid osigurava transparentnost premaza pri valnim duljinama od 400 do 800 nm, a indeks refrakcije mu je 2,1 - 2,2. Osim zaštite od zračenja, cerijev oksid može povećati otpornost na grebanje i udarce te smanjiti osjetljivost na vodu (Pintar, 2012).

2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj provedenog istraživanja bio je ispitati da li se dodatkom nanočestica cerijevog oksida u premaz mijenjaju svojstva premaza poput viskoznosti, gustoće, tvrdoće, udjela suhe tvari i debljine suhog filma. Osim toga cilj je bio utvrditi dolazi li dodatkom nanočestica cerijevog oksida u premaz do promjene mehaničkih i kemijskih svojstava slobodnih filmova te transmitancije. Željelo se također ustanoviti utječe li dodatak nanočestica cerijevog oksida u poliakrilatnu vodenu lazuru na stabilnost boje i sjaja slobodnih filmova tijekom umjetnog starenja (izlaganja u QUV uređaju).

3. MATERIJALI I METODE ISPITIVANJA

3.1. Materijali za ispitivanje

Lazura 1 - osnovna lazura (OP)

Lazura 2 - osnovna lazura s udjelom 1 % cerijevog oksida (CeO_2) (C1)

Lazura 3 - osnovna lazura s udjelom 2 % cerijevog oksida (CeO_2) (C2)

Lazura 4 - osnovna lazura s udjelom 3 % cerijevog oksida (CeO_2) (C3)

Premaz korišten u ovom istraživanju je transparentna vodena lazura na osnovi poliakrilata. Sadržaj suhe tvari lazure je 45 %, tj. lazura je debeloslojna. Gustoća lazure je $1,06 \text{ g/cm}^3$. U nju je dodana vodena disperzija nanočestica cerijevog oksida proizvođača *BYK* iz Sjedinjenih Američkih Država (slika 1). Koncentracija nanočestica u disperziji je 18 %, a gustoća disperzije je $1,21 \text{ g/m}^3$.



Slika 1. Disperzija cerijevog oksida

U osnovnu lazuru dodavali smo određene koncentracije nanočestica cerijevog oksida. Za lazuru 2 smo imali 480,2 g osnovnog premaza. Ta količina osnovnog premaza sadržavala je 216,09 g suhe tvari ($480,2 \cdot 0,45$). Tu suhu tvar smo pomnožili sa koncentracijom od 1% i dobili masu nanočestica od 2,1609 g ($216,09 \cdot 0,01$). Masu nanočestica smo podijelili sa postotkom sadržaja nanočestica u vodenoj disperziji (18 %) i dobili smo masu disperzije cerijevog oksida za 1 % koncentracije od 12,005 g ($2,1609 / 0,18$). Isti postupak smo primijenili za lazuru 3 čija je masa osnovnog premaza bila 650 g i za lazuru 4 čija je masa osnovnog premaza bila 473,4 g. Masa disperzije cerijevog oksida za 2 % koncentracije bila je 32,5 g, a masa disperzije cerijevog oksida za 3 % koncentracije bila je 35,505 g.

Lazure smo miješali pomoću miješalice IKA® WERKE RW 16 basic sa 1200 o/min (slika 2).



Slika 2. Miješalica IKA® WERKE RW 16 basic

Nakon pripreme premaza izvršeno je mjerenje. Na tekućim premazima mjerila se viskoznost, gustoća, udio suhe tvari, debljina suhog filma i tvrdoća, a boja, sjaj, mehanička svojstva, kemijske promjene na površini i transmitancija mjerila se na uzorcima slobodnih filmova.

Slobodni filmovi pripremljeni su tako da se pomoću spiralnog aplikatora (slika 3) na plastične podloge od polipropilena nanosio sloj od 200 μ . Nakon što se premaz osušio, oprezno je odlijepljen s plastične podloge u komadu te su se iz toga krojili uzorci za daljnja ispitivanja.



Slika 3. Spiralni aplikator

3.2. Metode ispitivanja

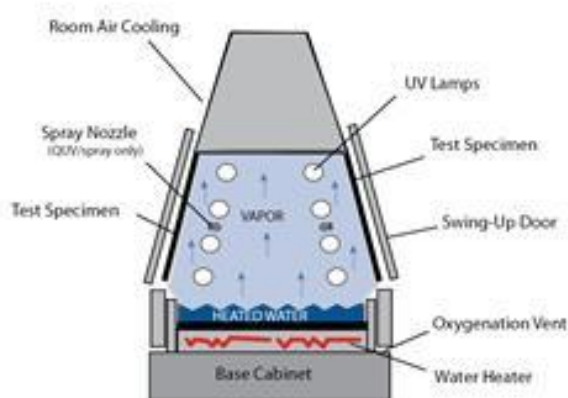
3.2.1. Ubrzano (laboratorijsko) izlaganje u QUV uređaju

Uzorci na kojima se mjerila promjena boje i sjaja stavljeni su u QUV uređaj (slika 4) koji služi za simulaciju vanjskih vremenskih utjecaja.

QUV uređaj laboratorijski je uređaj tvrtke *Q-Panel* za simulaciju vanjskih vremenskih utjecaja s ciljem predviđanja relativne trajnosti materijala izloženih vanjskim okolišnim uvjetima. Kiša i magla simuliraju se sustavom tlačnog špricanja i kondenzacije, a štetno djelovanje sunčeve svjetlosti simulira se pomoću 8 UV fluorescentnih svjetiljki koje su smještene po četiri sa svake strane uređaja (slika 5). U samo nekoliko dana ili tjedana, QUV uređaj može reproducirati oštećenja koje mogu nastajati tijekom vremena od nekoliko mjeseci ili čak godina.



Slika 4. QUV uređaj za ubrzano izlaganje



Slika 5. Položaj UV lampi i uzoraka u QUV uređaju (Q-LAB, 2016)

Uređaj je opremljen s osam UVA-340 fluorescentnih lampi koje simuliraju sunčevo UV zračenje s najvećim zračenjem na 340 nm. Izlaganje je trajalo šest tjedana (1008 sati), odnosno šest ciklusa. Jedan ciklus traje jedan tjedan (168 sati) tijekom kojeg su se izmjenjivali periodi UV zračenja i kondenzacije:

1. UV zračenje 8 sati (temperatura crnog tijela bila je 60 ± 3 °C, a količina zračenja $0,77 \text{ W/m}^2\text{nm}$)
2. Kondenzacija 4 sata (temperatura u komori bila je 45 ± 5 °C, a UV lampe nisu bile uključene)

Nedostatak QUV uređaja je neujednačen raspored zračenja po dužini lampe gdje srednji dio fluorescentne lampe može 10 % jače zračiti od prosjeka pa je razvijen raspored izmjene položaja uzoraka u uređaju, npr. prvi uzorak se stavi na krajnji položaj na plohi izlaganja, a ostali se uzorci pomaknu prema prvom mjestu. Takvim načinom izmjene uzoraka koja se vršila jednom tjedno u cjelokupnom izlaganju uzorci su dobili podjednaku dozu zračenja (Šćuric, 2013).

3.2.1. Metoda mjerenja viskoznosti

"Viskoznost je mjera otpornosti tekućina tečenju. To je važno svojstvo prekrivnih materijala jer o njemu ovisi stabilnost skladištenja materijala, njihovo razlijevanje, curenje s površine, prikladnost materijala za pojedine načine nanošenja. Mnogi prekrivni materijali ponašaju se kao nenjutnovske tekućine jer imaju visoku viskoznost u ambalažnoj jedinici, ali zbog smicanja za vrijeme nanošenja kistom ili valjcima postaju više tekući, odnosno viskoznost im se smanjuje. Kod nenjutnovskih tekućina dolazi do pojave tiksotropije (svojstvo tekućine da nakon prestanka miješanja prelazi u stanje gela). Određivanje različitih viskozitetnih anomalija omogućuje nam rotacijski viskozimetar (slika 6), dok se za obična pogonska mjerenja viskoznosti najčešće upotrebljavaju viskozimetri na istjecanje (Ljuljka, Jirouš-Rajković, 2005)."



Slika 6. Rotacijski viskozimetar

U ovom je istraživanju viskoznost mjerena rotacijskim viskozimetrom. Rotirajućim elementom uronjenim u tekućinu mjeri se okretni moment koji je nužan da se svlada otpor induciranoj rotaciji. To se postiže tako da se uronjeni element koji se naziva vreteno pokreće preko bakrene opruge. Ovo istraživanje smo proveli da bi vidjeli postoji li utjecaj nanočestica na viskoznost premaza i ukoliko postoji, kakav je.

3.2.2. Metoda mjerenja gustoće

Gustoća premaza određivala se pomoću staklenog piknometra volumena 50 mL u kontroliranim uvjetima pri $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ i $(50 \pm 5) \%$ relativne vlage zraka. Prvo je izmjerena masa praznog piknometra (slika 7) s točnošću od 0,001 g, a zatim je u njega stavljen premaz. Napunjeni piknometar zatvoren je poklopcem koji ima u sredini rupu kroz koju je višak premaza iscurio van i obrisao je krpom. Ponovno je izmjerena masa punog piknometra (slika 8) s istom točnošću od 0,001 g. Gustoća premaza izračunata je prema sljedećoj formuli:

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1)}{V}$$

ρ - gustoća premaza (g/mL)

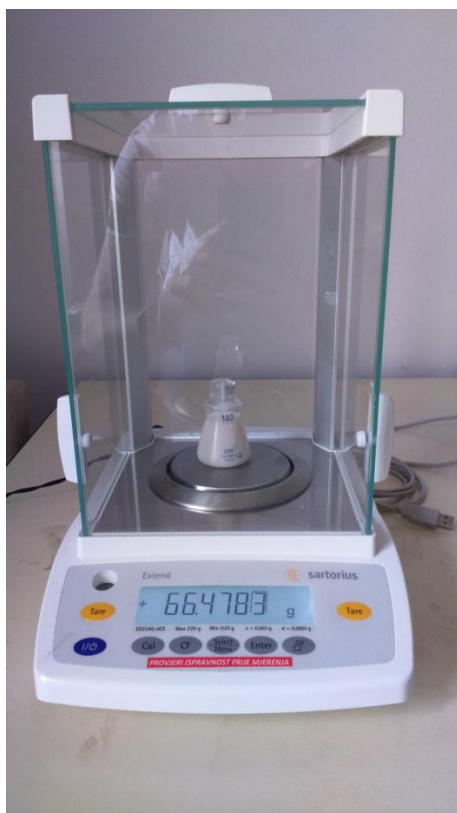
m_1 - masa praznog piknometra (g)

m_2 - masa punog piknometra (g)

V - volumen piknometra (mL)



Slika 7. Mjerenje mase praznog piknometra



Slika 8. Mjerenje mase punog piknometra

3.2.3. Metoda mjerenja suhe tvari

Količina suhe tvari važno je svojstvo svakog materijala. Što je taj sadržaj, uz radnu viskoznost veći, materijal je ekonomičniji i ekološki prihvatljiviji (ukoliko sadrže otapala kojima zagađujemo okoliš). Određivanjem postotka suhe tvari možemo saznati hoće li premaz uz određeni način nanošenja dati nakon sušenja film zadovoljavajuće debljine. To nam je važno za kalkulaciju cijene, određivanja pokrivenosti, predviđanja trajnosti filma i sl.

Suha tvar se mjerila tako da su se prvo izvagale prazne posudice, zatim se u njih dodalo 0,5 g pojedine lazure. Pune posudice su se stavile u sušionik na temperaturu 105 ± 2 °C u trajanju od 2 h (slika 9). Nakon završetka sušenja posudice su se ponovno izvagale i postotak suhe tvari za pojedinu lazuru odredio se pomoću sljedeće formule:

$$S_t = \frac{m_{\text{nakon sušenja}} - m_{\text{prazne posudice}}}{m_{\text{premaza}}} \times 100 (\%)$$



Slika 9. Pune posudice u sušioniku

3.2.4. Metoda mjerenja debljine suhog filma

Poznavanje debljine sloja je neophodan preduvjet da bi garantirali tražena funkcionalna svojstva tankih slojeva. S mjerenjem debljine sloja se ispituje potrebna homogenost, odnosno tražena najmanja vrijednost na ispitivanom mjestu. U mnogobrojnim slučajevima debljina sloja se prikazuje kao veličina kvalitete sloja. Daljnji razlog za ispitivanje debljine sloja leži u traženju točnih mjera prevučenog dijela, te uklanjanja nepotrebnog povećanja debljine, što bi vodilo k poskupljenju materijala i procesa izrade.

Debljina suhog filma mjerila se pomoću komparatora (slika 10) i mikrometra (slika 11). Pomoću komparatora se mjerila na staklu debljine 4 mm. Nanos sloja bio je 200 μ koji je nanesen pomoću spiralnog aplikatora. Nakon što se premaz osušio, na staklu su nožićem napravljena 3 mjerna mjesta (slika 12), izmjerena je i izračunata srednja vrijednost za sve četiri lazure.

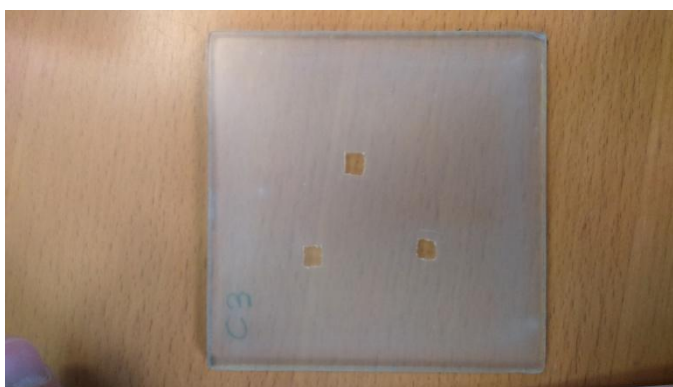
Za mjerenje debljine suhog filma pomoću mikrometra priprema uzoraka je bila nešto drugačija. Lazura se nanosila na podloge od polipropilenske plastike. Nanos sloja je također bio 200 μ . Nakon sušenja, suhi film lazure se oprezno skinuo u komadu sa plastične podloge. Nakon što je lazura skinuta sa plastične podloge, dobila se poprilično velika površina suhog filma. Iz toga uzorka izrezale su se trakice širine 2 cm čija se debljina mjerili na mikrometru. Na svakoj trakici je bilo tri mjerna mjesta iz kojih se na kraju izračunala srednja vrijednost debljine suhog filma za pojedinu lazuru.



Slika 10. Mjerenje debljine suhog filma pomoću komparatora



Slika 11. Mjerenje debljine suhog filma pomoću mikrometra



Slika 12. Uzorak za mjerenje komparatorom

3.2.5. Metoda mjerenja tvrdoće

Tvrdoća premaza se izmjerila pomoću Königovog njihala (slika 13). Königovo njihalo koristi se za mjerenje tvrdoće premaza i sličnih materijala. Njihalo se oslanja na površinu premaza čeličnim poliranim kuglicama promjera 5 mm i u ovisnosti o tvrdoći premaza prigušuje se njihanje za kraće ili dulje vrijeme. Uređaj se baždari na staklenoj ploči najmanje 3 mm debljine. Königovom metodom mjeri se prigušivanje titraja njihala od 6° na 3° .

Za svaki se premaz koristio po jedan uzorak. Uzorci su pripremljeni tako da je na staklo debljine 4 mm nanesen sloj premaza od $200\ \mu$ pomoću spiralnog aplikatora. Nakon što se nanese sloj osušio, uzorak je postavljen u uređaj i testiranje je moglo početi.



Slika 13. Königovo njihalo

3.2.6. Metoda mjerenja mehaničkih svojstava

Elastičnost se ispitivala na univerzalnom uređaju za ispitivanje mehaničkih svojstava (slika 14). Uređaj se koristi za ispitivanje svih mehaničkih svojstava drva, nosivih podova, parketnih ljepila, lijepljenih spojeva za masivne ploče i nosive elemente te isto tako za određivanje mehaničkih svojstava premaza za što smo ga mi koristili.



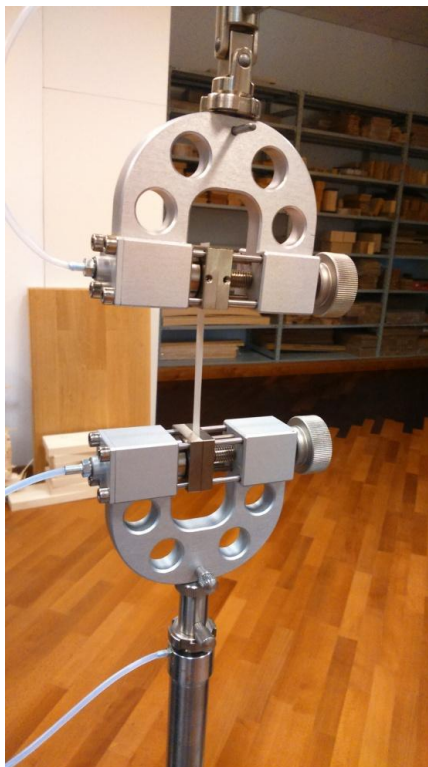
Slika 14. Univerzalni uređaj za ispitivanje mehaničkih svojstava

Karakteristike uređaja su sljedeće: mjerno područje je od 0,01 N do 100 kN, maksimalna širina uzorka 975 mm, maksimalna visina uzorka 1750 mm, raspon podešavanja brzine pomaka čeljusti od 0,0005 do 1000 mm/min, točnost brzine pomaka 0,0005 mm, točnost mjerenja unutar 0,5 % prikazanog iznosa sile, temperaturna komora s rasponom podešavanja temperature od -80 do 280 °C.

Uzorci sve četiri lazare ranije su pripremljeni za ispitivanje, kao što je opisano u poglavlju 3.1. Dužina uzoraka je bila 80 mm, a širina 20 mm. Razmak između čeljusti bio je 15 mm, a brzina ispitivanja 15 mm/sekundi. Za svaku je lazuru napravljeno deset mjerenja odnosno bilo nam je potrebno 10 uzoraka.

Uzorak se postavio između čeljusti (slika 15) i pokrenuto je ispitivanje. Nakon određenog vremena dolazi do loma uzorka čime ispitivanje prestaje. Razlike između ispitivanog uzorka i neispitivanog su jasno vidljive golim okom (slika 16).

Na računalu koje je spojeno sa uređajem za ispitivanje dobiveni su svi potrebni parametre koji služe za donošenja zaključka o elastičnosti ispitanog filma.



Slika 15. Uzorak između čeljusti

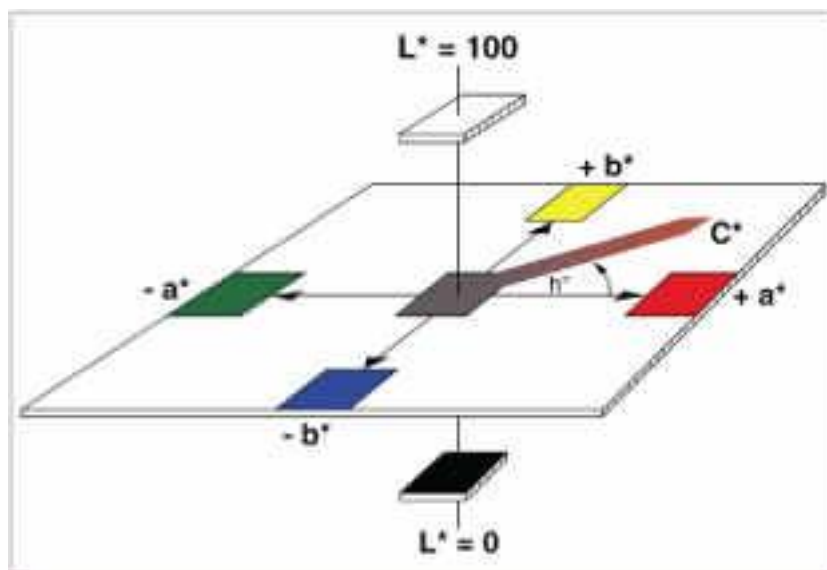


Slika 16. Izgled uzorka prije i poslije ispitivanja

3.2.7. Metoda mjerenja boje

Prilikom mjerenja boje ne mjeri se psihički osjet nego se uspoređuju stimulansi (ono što je izazvalo nadražaj) ili određuje njihova spektralna raspodjela. Zadatak mjerenja boje je kvantitativno definiranje neke boje. Svaku boju karakteriziraju tri vrijednosti: ton, svjetlina i zasićenost (Ljuljka i Jirouš-Rajković, 2005).

Godine 1976. CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) preporučila je $L^*a^*b^*$ sustav boje kao ujednačeni prostor boja koji daje upotrebljivu mjeru za numeričko određivanje razlika boja (slika 17). Osi a^* i b^* tvore ravninu obojenih tonova, a u ishodištu koordinatnog sustava nalaze se nekromatske boje. Os L^* , koja je okomita na osi a^* i b^* , predoduje svjetlinu. Ima vrijednosti nula za idealno crno, a 100 za idealno bijelo. Kut vektora h_{ab} (kut boje) definira ton boje u ravnini koju tvore osi a^* i b^* ; 0° označava crveno, a 90° je žuto. Duljina vektora h_{ab} označava se kao zasićenost C^* , a kreće od 0 do 60, pri čemu 60 označava potpunu zasićenost (Ljuljka, Jirouš-Rajković, 2005).



Slika 17. Sustav boja $L^*a^*b^*$ (CIE, 1976)

Boje se u CIE-ovu sustavu $L^*a^*b^*$ može definirati na dva načina: ili Kartezijevim koordinatama L^* , a^* , b^* ili polarnim koordinatama L^* , C^* , h_{ab} . Označivanje boje svjetlinom, zasićenošću i tonom bliže je općem razmišljanju o bojama (Ljuljka, Jirouš-Rajković, 2005).

Mjerenje boje izvršeno je pomoću spektrofotometra (Datacolor "Microflash 100d") (slika 18). Uređaj se koristi za određivanje promjene boje i parametara boje. Njegove tehničke karakteristike su sljedeće: površina osvjetljenja 9 mm, izvori svjetlosti D65, A, CWF, C,

TL84, U3000 i D50, vidna polja 2° i 10°, CIE L*a*b*, CIE L*C*h* i Hunter L*a*b* sustavi za određivanje parametara boje.



Slika 18. Uređaj za određivanje promjene boje i parametara boje

Spektrofotometar radi tako da odbijeno svjetlo predmeta prolazi kroz prizmu, odnosno monokromator, gdje se razlaže na vrlo uske dijelove spektra i dalje kao svjetlo samo određene valne duljine pada na fotočeliju koja nam pokazuje relativni intenzitet zračenja za tu valnu duljinu. Prije početka mjerenja uređaj je potrebno kalibrirati, odnosno intenzitet odbijene svjetlosti pomoću etalona podesiti na 100 % (Ljuljka, Jirouš-Rajković, 2005).

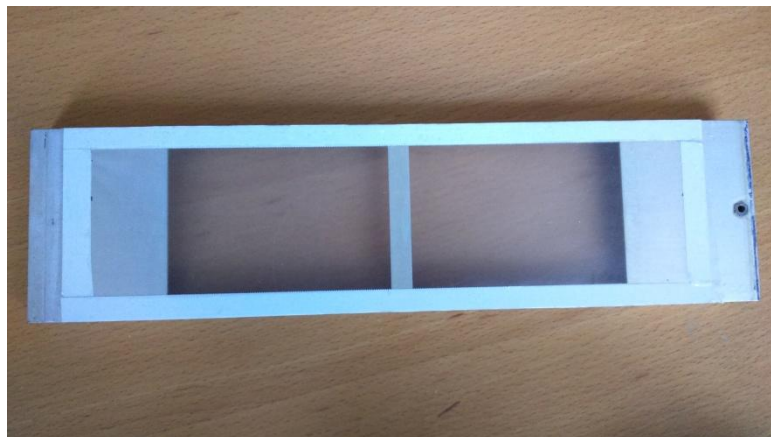
Boja se mjerila na 8 mjernih mjesta po uzorku. Za svaki od premaza (OP i C2) bila su po 2 uzorka. Dakle, za jedan premaz boja se mjerila na 16 mjernih mjesta. Kao krajnji rezultat uzela se aritmetička sredina. Uzorci su pripremljeni kako je opisano u poglavlju 3.1., a krajnji izgled uzoraka za ispitivanje vidljiv je na slici 19. Pri mjerenju, na uzorku se prvo postavi šablona (s određenim brojem kružića) i pritisne se zelena tipka navedeni broj puta na ispitivanom uzorku. U sondi se nalazi bljeskalica, tj ksenonska lampa koja osvijetli površinu uzorka promjera 9 mm. Sonda se uvijek postavlja na ista mjesta uzorka i time se osigurava točnije mjerenje promjene boje tijekom zračenja. Između sonde i uzorka ne smije biti slobodnog prostora ili vanjske svjetlosti, tj. sonda mora čvrsto nalijegati na uzorak.

Boja se mjerila prije izlaganja u QUV uređaju te nakon dva sata, četiri, jednog dana, dva, četiri, jednog tjedna, dva, tri, četiri, pet i šest tjedana. Ukupna promjena boje ΔE^* označava ukupnu razliku u boji uzorka u odnosu na boju prije izlaganja i izračunata je prema sljedećoj formuli:

$$\Delta E^*=[(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

gdje ΔL^* označava razliku u svjetlini u odnosu na svjetlinu prije izlaganja (+ svjetlije, - tamnije), Δa^* i Δb^* označavaju razlike u koordinatama kromatičnosti (Δa^* : + povećanje udjela crvenog tona, - povećanje udjela zelenog tona; Δb^* : + povećanje udjela žutog tona, - povećanje udjela plavog tona) (Miklečić, 2013).

Boja se mjerila na osnovnom premazu bez nanočestica i premazu s 2 % nanočestica cerijevog oksida.



Slika 19. Uzorak za mjerenje boje i sjaja

3.2.8. Metoda mjerenja sjaja

Sjaj površine osobni je dojam izazvan vanjskim nadražajem. Sjaj ovisi o načinu rasvjete. Možemo ga karakterizirati stupnjem njegova približavanja zrcalnoj površini. Zrcalna površina reflektira svjetlost samo pod jednim kutom. Idealna mat površina reflektira svjetlost u svim smjerovima, neovisno o kutu promatranja i njezin je sjaj jednak nuli (Ljuljka i Jirouš-Rajković, 2005).

Instrumenti za mjerenje sjaja najčešće se baziraju na mjerenju količine svjetlosti reflektirane s prevlake. Prevlaka se osvjetljava iz izvora svjetlosti pod kutom od 20, 60 ili 85°, zrake padaju na prevlaku, odbijaju se i dolaze u fotočeliju koja je smještena tako da prima reflektirane zrake pod određenim kutom (Ljuljka i Jirouš-Rajković, 2005).

Sjaj ispitivanih uzoraka mjeren je pod kutovima od 20°, 60° i 85° pomoću uređaja za mjerenje sjaja tvrtke *KSJ* (slika 20) na 3 mjerna mjesta po uzorku i izračunata je srednja vrijednost. Za svaki premaz sjaj je mjeren na 2 uzorka, ukupno je bilo 6 mjerenja po premazu. Na istim uzorcima na kojima se mjerila boja mjeren je i sjaj (slika 19). Pomoću etalona odredi se vrijednost za 100-postotni sjaj i tako podešava instrument, zatim se mjere uzorci i

izražavaju postotkom prema etalonu. Sjaj se mjerio prije izlaganja te nakon jednog, dva i četiri sata, jednog, dva i četiri dana odnosno jednog, dva, tri, četiri, pet i šest tjedana izlaganja UV svjetlosti i kondenzaciji.

Sjaj se mjerio na osnovnom premazu bez nanočestica i premazu s 2 % nanočestica cerijevog oksida.



Slika 20. Uređaj za mjerenje sjaja

3.2.9. Određivanje kemijskih promjena na površini uzoraka slobodnih filmova

"Za određivanje kemijskih promjena na površini uzoraka slobodnih filmova premaza koristila se FTIR spektroskopija. FTIR spektroskopija vrlo je korisna metoda za analizu: spojeva u drvu, kemijskih i strukturnih promjena spojeva u drvu nastalih zbog razgradnje uslijed djelovanja okolišnih uvjeta i visokih temperatura. Ova metoda koristi se i za analizu promjena nastalih u premazima tijekom izlaganja okolišnim uvjetima" (Miklečić, 2013).

Kemijske promjene na uzorcima slobodnih filmova premaza određivale su se spektrofotometrom Shimadzu 8400S (slika 21) na Zavodu za tehnologije materijala Šumarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

a)



b)



Slika 21. Shimadzu 8400S spektrofotometar (a) i uzorak slobodnog filma pripremljen za mjerenje (b)

3.2.10. Određivanje transmitancije slobodnih filmova premaza

Transmitancija slobodnih filmova premaza određivala se na UV/VIS spektrofotometru Shimadzu UVmini 1240 (slika 22a) na Zavodu za tehnologije materijala Šumarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Mjerenje je izvršeno u rasponu od 200 nm do 800 nm.

Uzorci slobodnih filmova premaza lijepili su se na kivetu tako da su rubovi filma zalijepljeni ljepljivom trakom na brušenu stranu kivete, a ispitna površina bila je na nebrušenoj strani kivete (slika 22b). Prije lijepljenja slobodnih filmova na kivetu izmjerena je transmitancija kivete kako bi se ona odbila od transmitancije slobodnih filmova tijekom mjerenja.

a)



b)



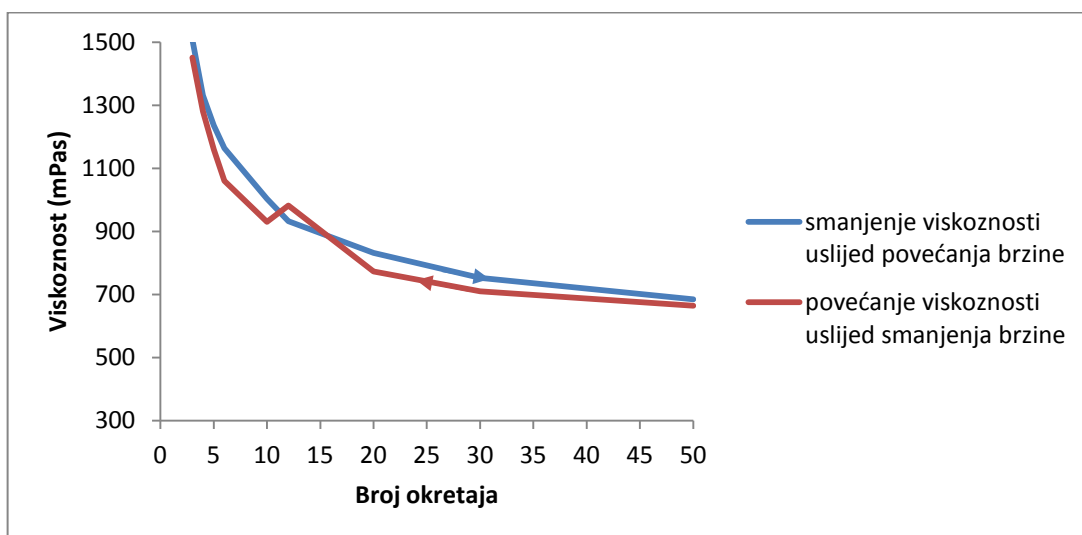
Slika 22. Shimadzu spektrofotometar UVmini 1240 (a) i uzorak slobodnog filma pripremljen za mjerenje (b)

4. REZULTATI

4.1. Rezultati mjerenja viskoznosti

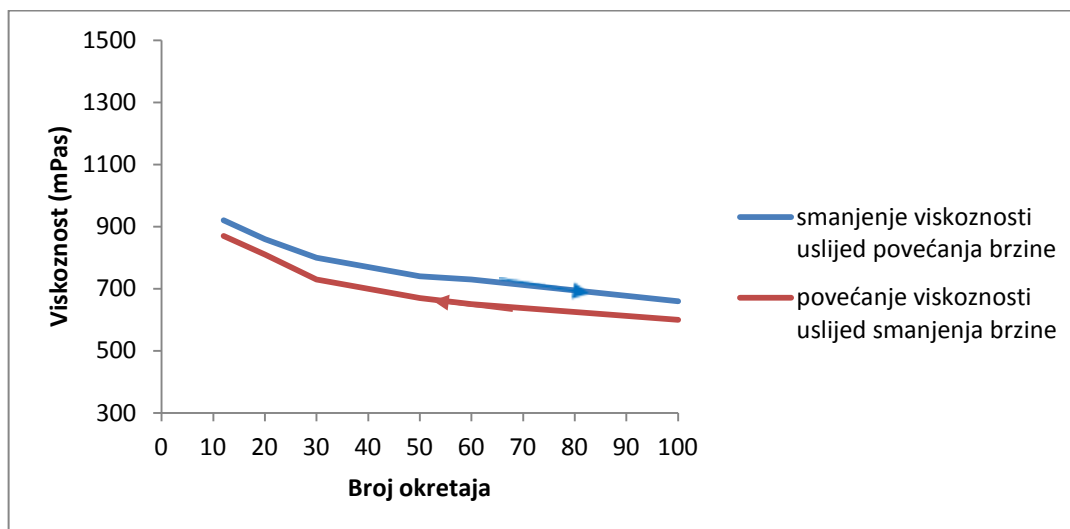
Pri ispitivanju viskoznosti korišten je rotacijski viskozimetar *Boeco BRV-3000-R* (slika 6). Korištene su dvije vrste vretena te se brzina povećavala do određene granice, a zatim se smanjivala natrag na početnu. Prilikom povećanja odnosno smanjenja brzine praćen je rast i pad viskoznosti što je vidljivo na sljedećim slikama.

Pri mjerenju viskoznosti osnovnog premaza pomoću vretena 2 povećanjem brzine došlo je do smanjenja viskoznosti, a smanjenjem brzine došlo je do povećanja viskoznosti (slika 23). Lagani skok (naglo povećanje viskoznosti) dogodio se na 12 o/min, ali nakon toga je viskoznost poprimila blagu tendenciju rasta kao i prije 12 o/min.



Slika 23. Mjerenje viskoznosti osnovnog premaza rotacijskim viskozimetrom opremljenim vretenom 2

Početna brzina vretena 3 veća je nego vretena 2, a viskoznost je manja. Vidljivo je da povećanjem brzine viskoznost opada, a smanjenjem raste (slika 24).

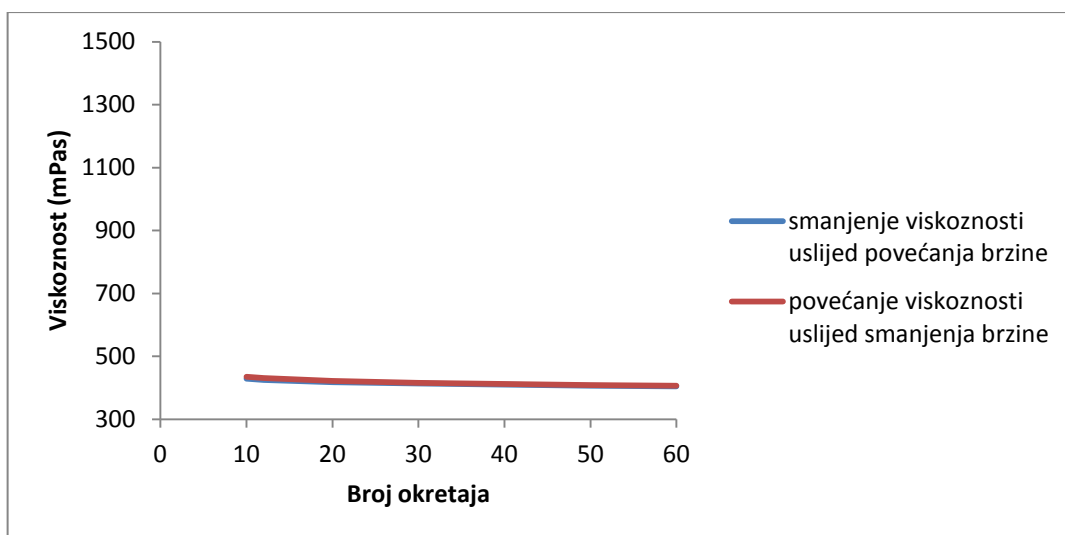


Slika 24. Mjerenje viskoznosti osnovnog premaza rotacijskim viskozimetrom opremljenim vretenom 3

Na temelju rezultata mjerenja viskoznosti prikazanih na slikama 23 i 24 možemo zaključiti da je osnovni premaz nenjutnovski fluid jer se viskoznost premaza mijenja promjenom smične brzine. Parametri viskozimetra (model, vreteno, brzina) značajno utječu na izmjerenu viskoznost nenjutnovskih fluida (Jirouš-Rajković, 2015).

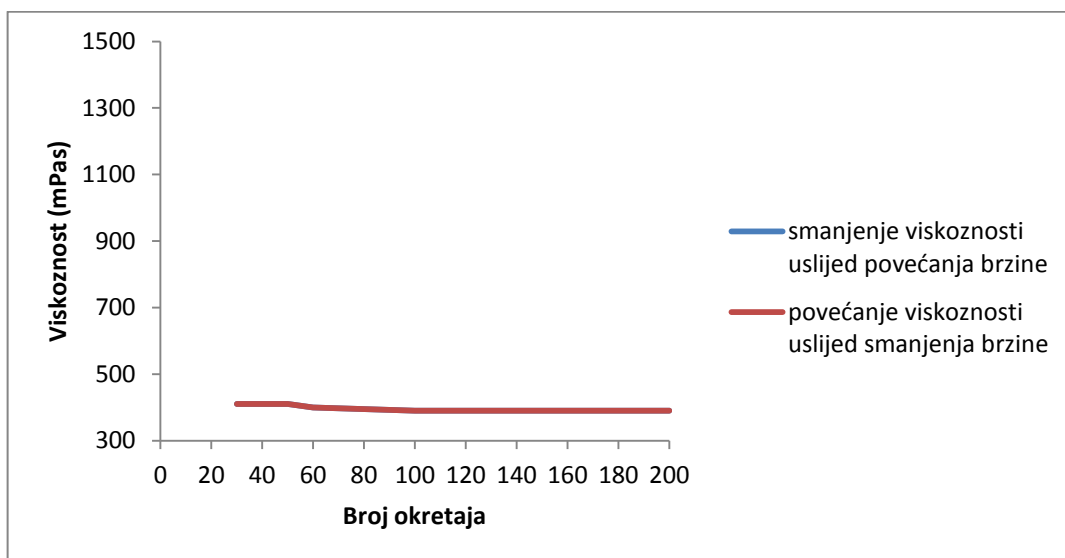
Također se može zaključiti da se radi o pseudoplastičnom ili strukturno viskoznom fluidu budući da se viskoznost smanjuje s povećanjem smične brzine. Histereza na slikama 23 i 24 ukazuje na smanjenje viskoznosti s povećanjem vremena smicanja što je karakteristika tiksotropnih fluida.

Pri mjerenju viskoznosti osnovnog premaza koji sadrži 1 % cerijevog oksida pomoću vretena 2 povećanjem brzine došlo je do smanjenja viskoznosti, a smanjenjem brzine došlo je do povećanja viskoznosti. Razlika između viskoznosti kod početne brzine (10 o/min) i krajnje brzine (60 o/min) kreće se unutar 50 mPas (slika 25).



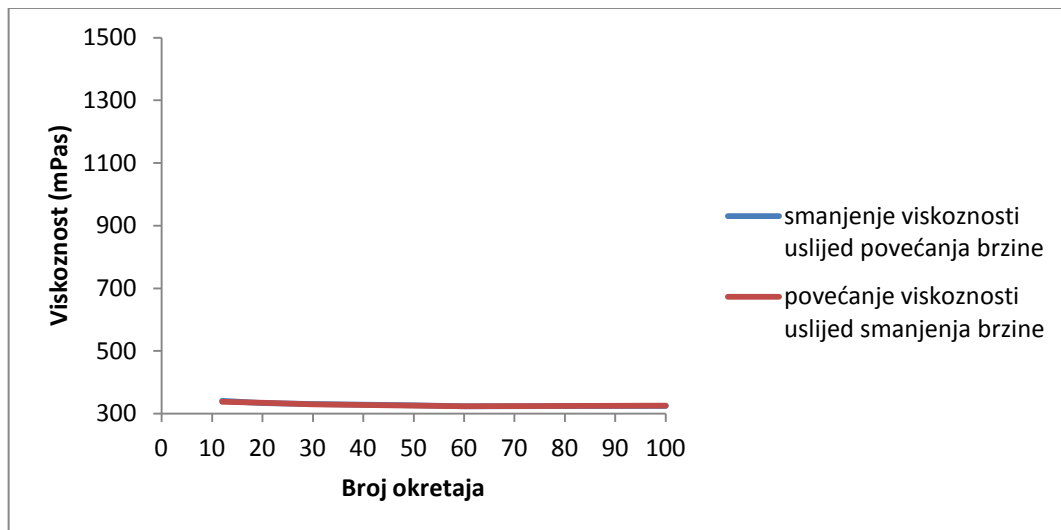
Slika 25. Mjerenje viskoznosti osnovnog premaza s 1 % cerijevog oksida rotacijskim viskozimetrom opremljenim vretenom 2

Uranjanjem vretena 3 i povećanjem, odnosno smanjenjem brzine, dobiveno je jednako smanjenje i povećanje viskoznosti koje se odvija u intervalu od 30 mPas (slika 26). Povećanjem brzine došlo je do smanjuje viskoznost, a smanjenjem brzine viskoznost se povećava.



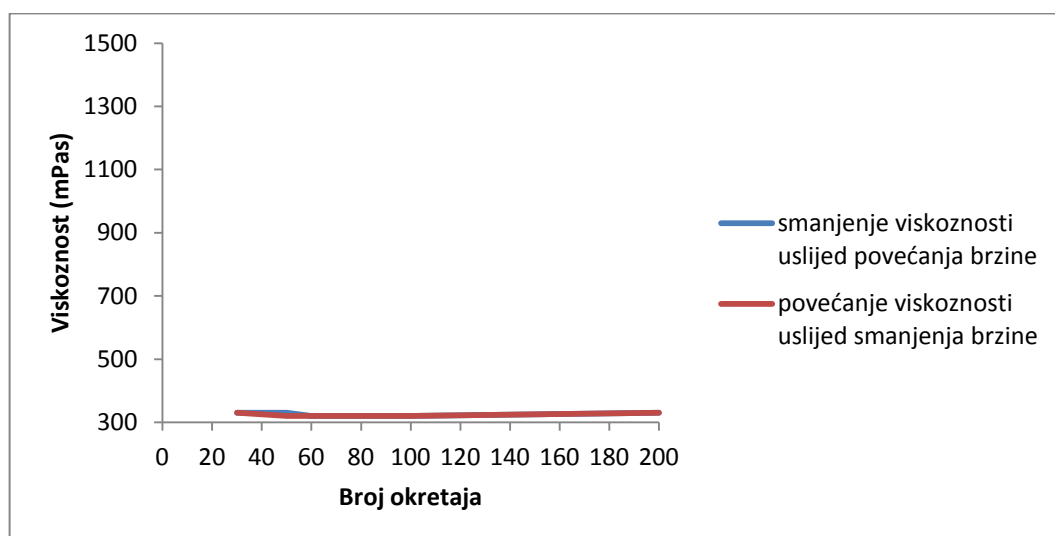
Slika 26. Mjerenje viskoznosti osnovnog premaza s 1 % cerijevog oksida rotacijskim viskozimetrom opremljenim vretenom 2

Pri mjerenju viskoznosti osnovnog premaza koji sadrži 2 % cerijevog oksida pomoću vretena 2 povećanjem brzine došlo je do malog smanjenja viskoznosti, a smanjenjem brzine došlo je do blagog porasta viskoznosti (slika 27). Razlika između početne i krajnje viskoznosti je cca 20 mPas.



Slika 27. Mjerenje viskoznosti osnovnog premaza s 2 % cerijevog oksida rotacijskim viskozimetrom opremljenim vretenom 2

Uranjanjem vretena 3 u osnovni premaz koji sadrži 2 % cerijevog oksida i povećanjem brzine, dobiveni su rezultati iz kojih je vidljivo da viskoznost opada pa je konstanta i nakon toga raste do početne vrijednosti. Kada je brzina smanjena dobiveni su isti rezultati kao i kod povećanja brzine (slika 28).



Slika 28. Mjerenje viskoznosti osnovnog premaza s 2 % cerijevog oksida rotacijskim viskozimetrom opremljenim vretenom 3

Iz dobivenih rezultata mjerenja viskoznosti može se zaključiti da osnovni premaz ima veću viskoznost u odnosu na premaz s nanočesticama. Osnovni je premaz tipičan nenjutnovski fluid, koji je psudoplastičan i tiksotropan. Dodavanjem nanočestica cerijevog oksida u premaz viskoznost premaza se smanjila i izgubila se ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini. Premaz s nanočesticama cerijevog oksida više pokazuje ponašanje njutnovskog fluida.

4.2. Rezultati mjerenja gustoće

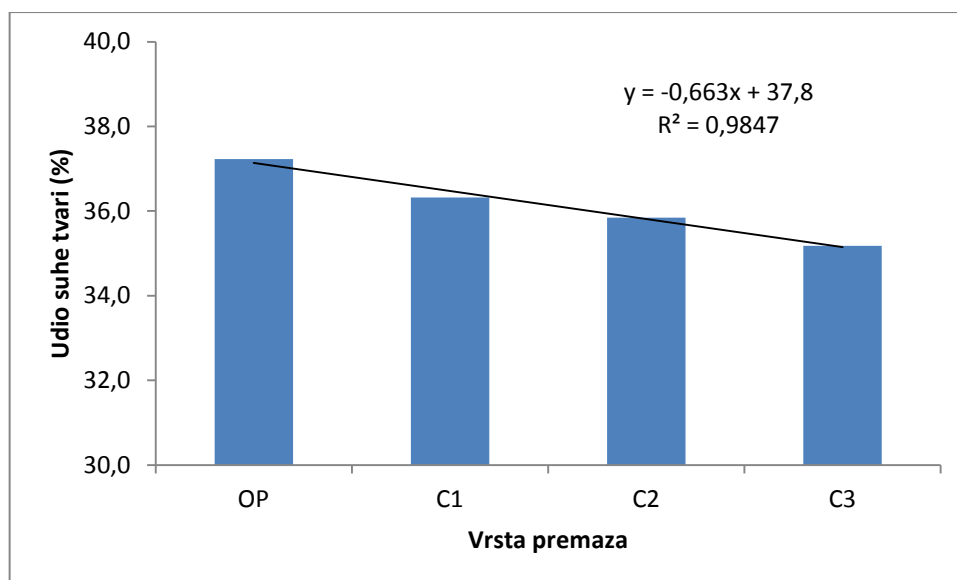
Nakon obavljenih mjerenja, rezultati pokazuju da najveću gustoću ima osnovni premaz koji sadrži 2 % cerijevog oksida (lazura 3), a najmanju osnovni premaz (lazura 1) (tablica 1). Nanočestice povećavaju gustoću premaza što je i bilo za očekivati.

Tablica 1. Gustoća premaza u odnosu na udio nanočestica cerijevog oksida

Vrsta premaza	Vposudice (cm ³)	m _(prazne) (g)	m _(pune) (g)	GUSTOĆA (g/cm ³)
OP	26,395	37,857	65,488	1,047
C1	26,395	37,860	65,555	1,049
C2	26,395	37,864	65,659	1,053

3.3. Rezultati mjerenja suhe tvari

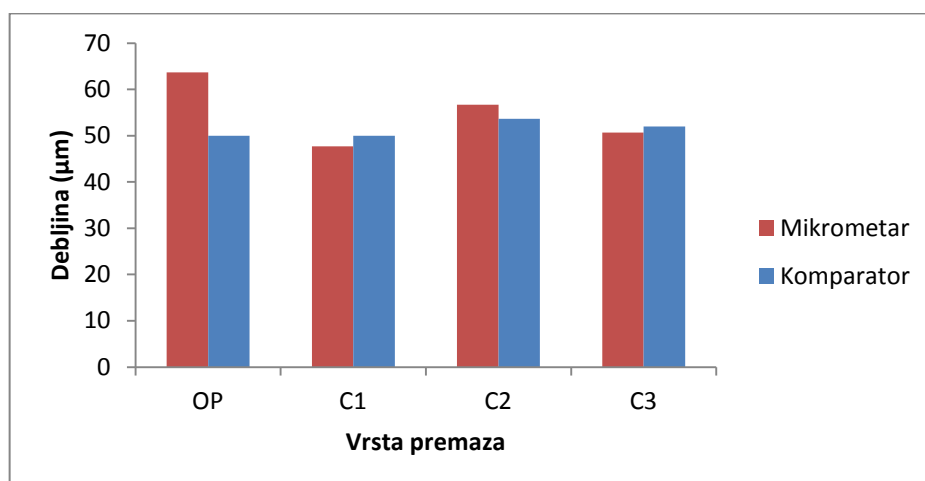
Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da najveći udio suhe tvari ima osnovni premaz, nakon njega slijedi premaz koji sadrži 1 % cerijevog oksida pa premaz sa 2 % cerijevog oksida, a premaz koji sadrži 3 % cerijevog oksida ima najmanji udio suhe tvari (slika 29).



Slika 29. Udio suhe tvari u odnosu na koncentraciju cerijevog oksida u lazuri

4.4. Rezultati mjerenja debljine suhog filma

Kada se debljina suhog filma mjerila mikrometrom, iz dobivenih rezultata se može zaključiti da osnovni premaz ima najveću debljinu, a nakon njega idu C2, C3 pa C1. Rezultati dobiveni nakon mjerenja komparatorom govore nam da je premaz C2 najdeblji, a nakon njega ide C3, a C1 i OP su iste debljine (slika 30).



Slika 30. Debljina suhog filma mjerena mikrometrom i komparatorom

4.5. Rezultati mjerenja tvrdoće

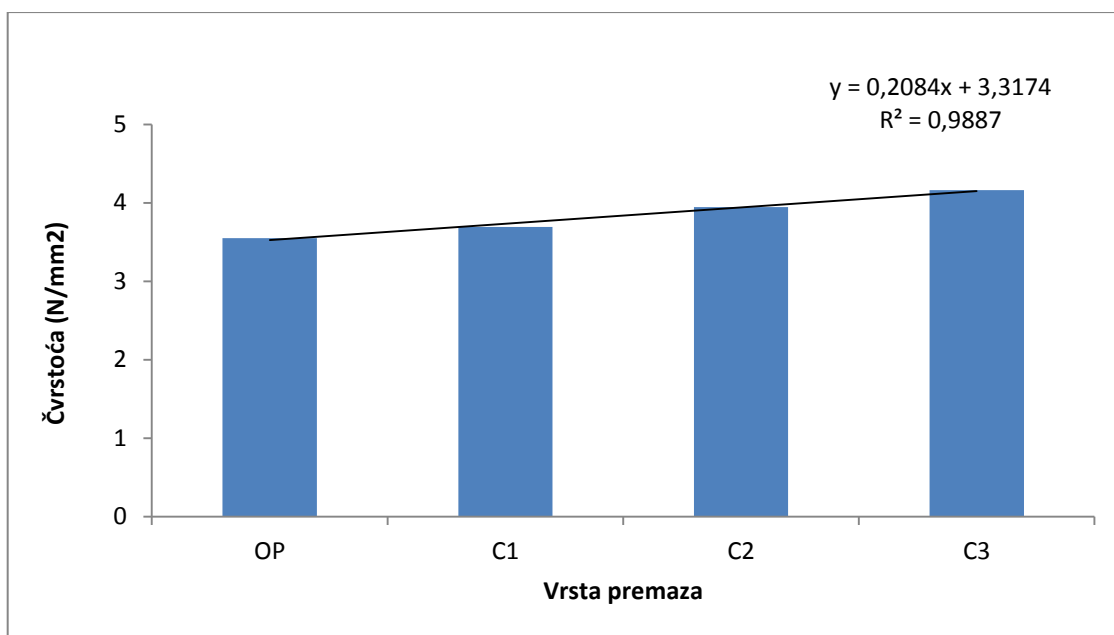
Tvrdoća premaza izmjerena je pomoću Königovog njihala. Vidljivo je da nema odstupanja podataka od srednje vrijednosti (tablica 2). Srednja vrijednost dobivena je iz 3 mjerenja koliko ih je izvršeno po uzorku. S obzirom na broj titraja, može se reći da je tvrdoća premaza vrlo mala i da premazi s dodanim nanočesticama cerijevog oksida imaju neznatno veću tvrdoću.

Tablica 2. Rezultati mjerenja tvrdoće premaza (broj titraja)

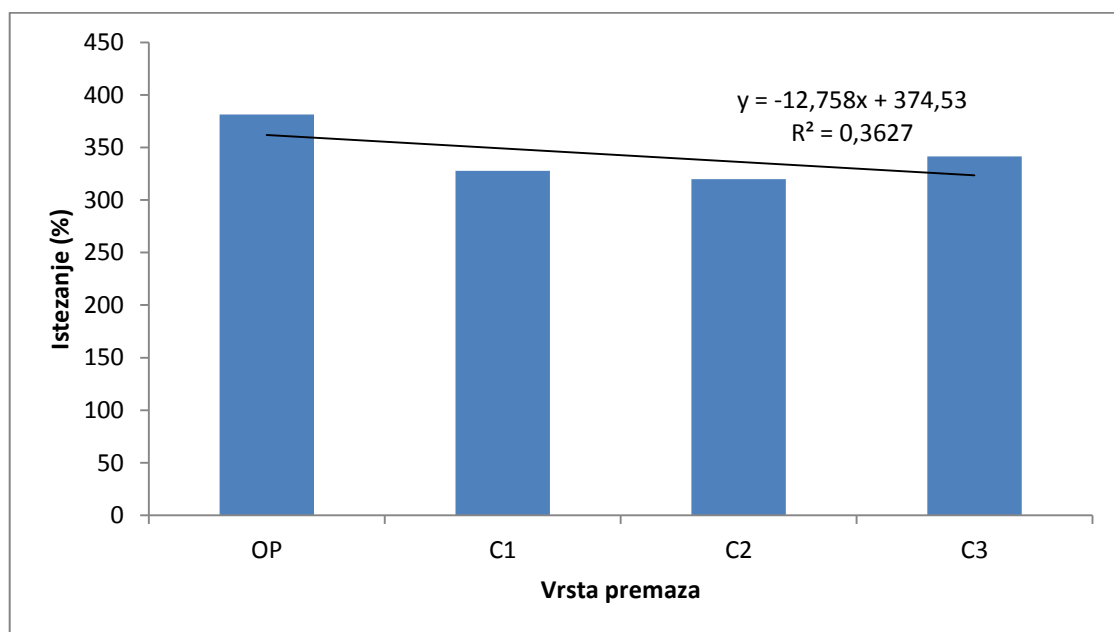
TITRAJI	OP	C1	C2	C3
1	12	13	13	13
2	12	13	13	13
3	12	13	13	13
Srednja vrijednost	12	13	13	13
Standardna devijacija	0	0	0	0

4.6. Rezultati mjerenja mehaničkih svojstava

Nakon izvršenih mjerenja na univerzalnom uređaju za ispitivanje mehaničkih svojstava vidljivo je da najmanju čvrstoću ima osnovni premaz, malo veću C1, zatim C2, a najveću čvrstoću ima C3 (slika 31). Povećanjem udjela nanočestica raste i čvrstoća. Što se elastičnosti tiče, osnovni premaz je najelastičniji, a C2 najmanje elastičan. Premaz C3 je elastičniji od premaza C1 (slika 32). Sa slike 32 se može vidjeti da se dodavanjem nanočestica smanjuje istezanje slobodnih filmova. Međutim, ne postoji linearna ovisnost smanjenja istezanja s povećanjem udjela nanočestica.



Slika 31. Čvrstoća premaza povećanjem udjela nanočestica u lazurama

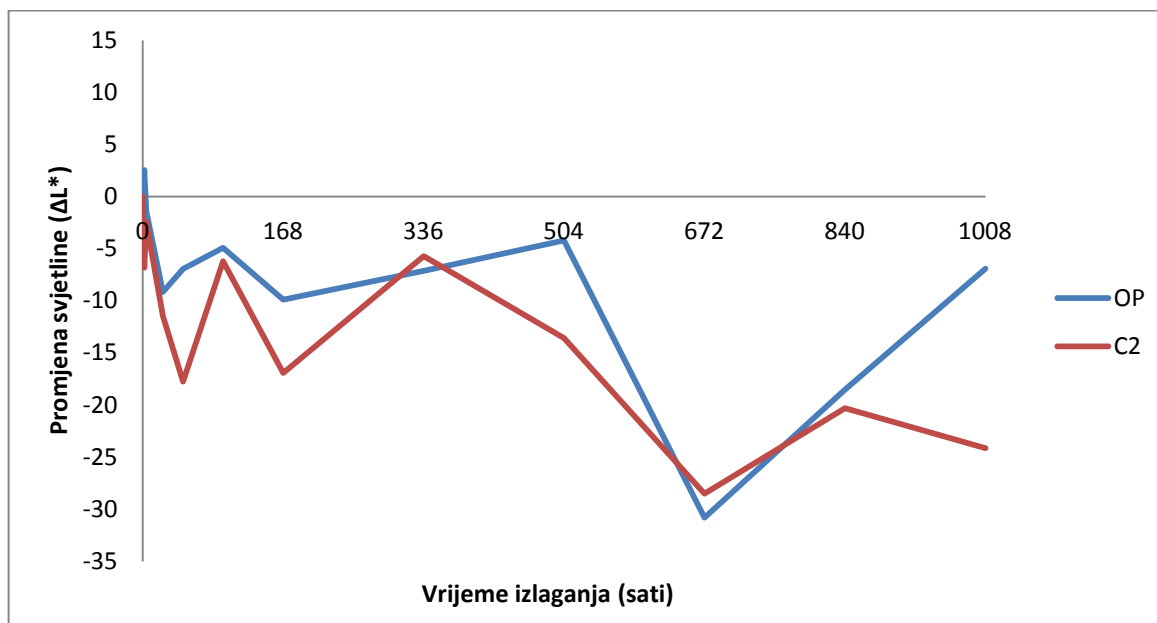


Slika 32. Elastičnost premaza povećanjem udjela nanočestica u lazurama

4.7. Rezultati mjerenja promjene boje

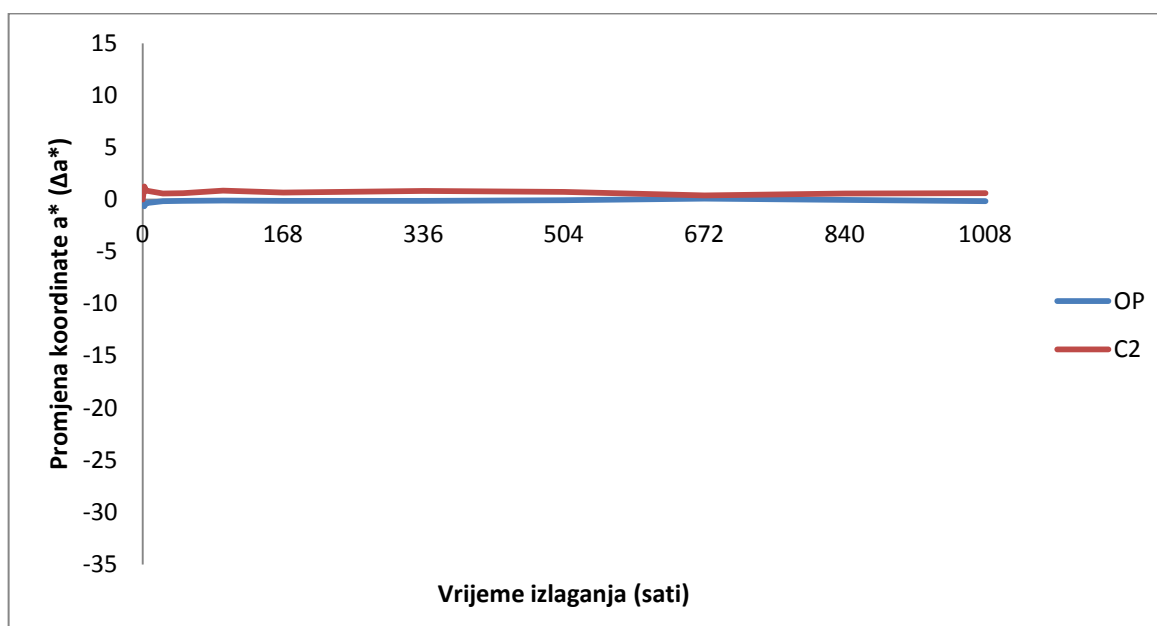
Uzorci slobodnih filmova lazure su ubrzano izlagani atmosferskim utjecajima pomoću uređaja QUV. Jedan ciklus izlaganja (168 h) sastojao se od perioda UV zračenja i kondenzacije. Boja je mjerena prije izlaganja, nakon 2 sata izlaganja, nakon 4 sata izlaganja,

nakon jednog dana, dva dana i četiri dana te nakon jednog tjedna, dva, tri, četiri, pet i šest tjedana.



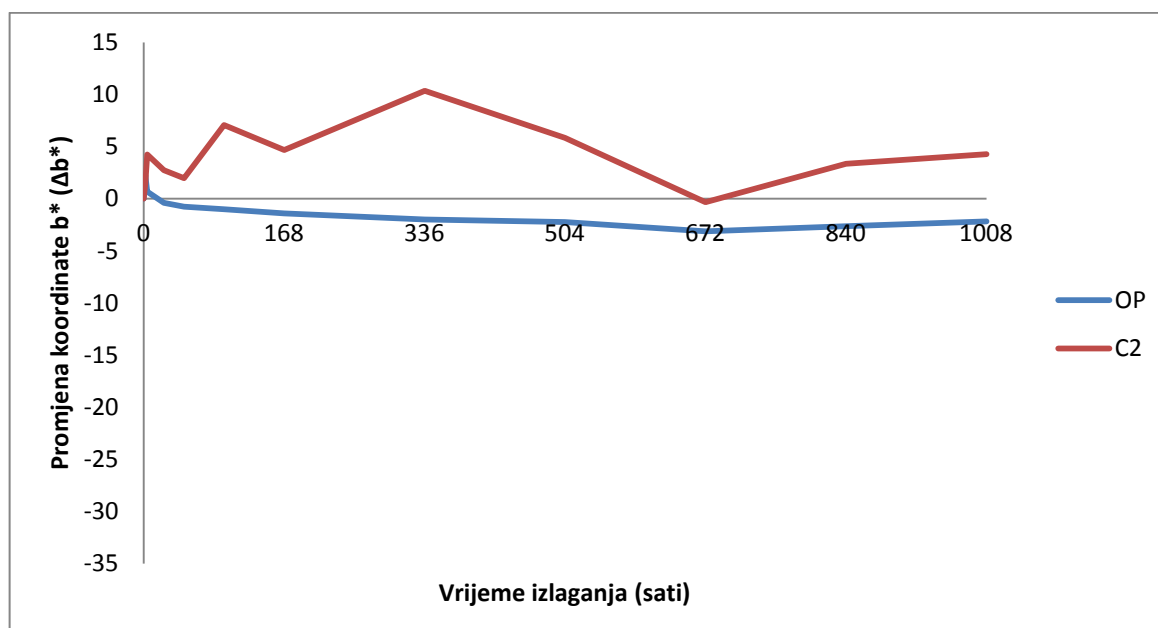
Slika 33. Prikaz promjena svjetline (ΔL^*) na sustavima premaza OP i C2

Na slici 33 koja prikazuje promjenu svjetline (ΔL^*) na osnovnom premazu i premazu u koji je dodano 2 % nanočestica cerijevog oksida, može se vidjeti da je premaz C2 potamnio jače nego premaz OP. Nakon 672 sata izražena je promjena svjetline oba premaza, a na kraju izlaganja premaz s cerijevim oksidom pokazuje jače tamnjenje od osnovnog premaza.



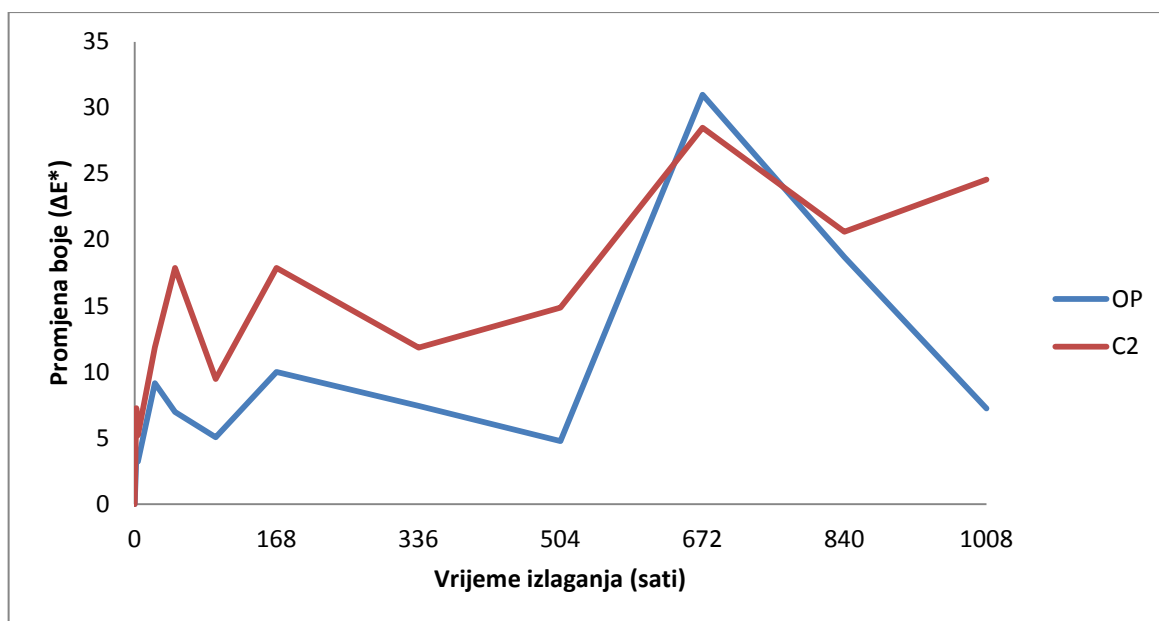
Slika 34. Prikaz promjene koordinate a^* na sustavima premaza OP i C2

Slika 34 prikazuje promjenu koordinate a^* osnovnog premaza i premaza u koji je dodano 2 % nanočestica cerijevog oksida. Ukoliko je vrijednost pozitivna udio crvenog tona je veći, a ukoliko je negativna udio zelenog tona je veći. Na temelju ovih rezultata vidljivo je da su promjene koordinate a^* bile jako male, te gotovo da i nisu imale utjecaj na promjenu boje ΔE^* .



Slika 35. Prikaz promjene koordinate b^* na sustavima premaza OP i C2

Slika 35 prikazuje promjene koordinate b^* osnovnog premaza i premaza u koji je dodano 2 % nanočestica cerijevog oksida. Ukoliko je vrijednost pozitivna udio žutog tona je veći, a ukoliko je negativna udio plavoga tona je veći. Ubrzano izlaganje uzrokovalo je povećanje udjela žutog tona (žućenje) na premazima s cerijevim oksidom koje je bilo izraženije u prvoj polovici izlaganja. Međutim, na osnovnom premazu ubrzano izlaganje uzrokovalo je povećanje udjela plavog tona.

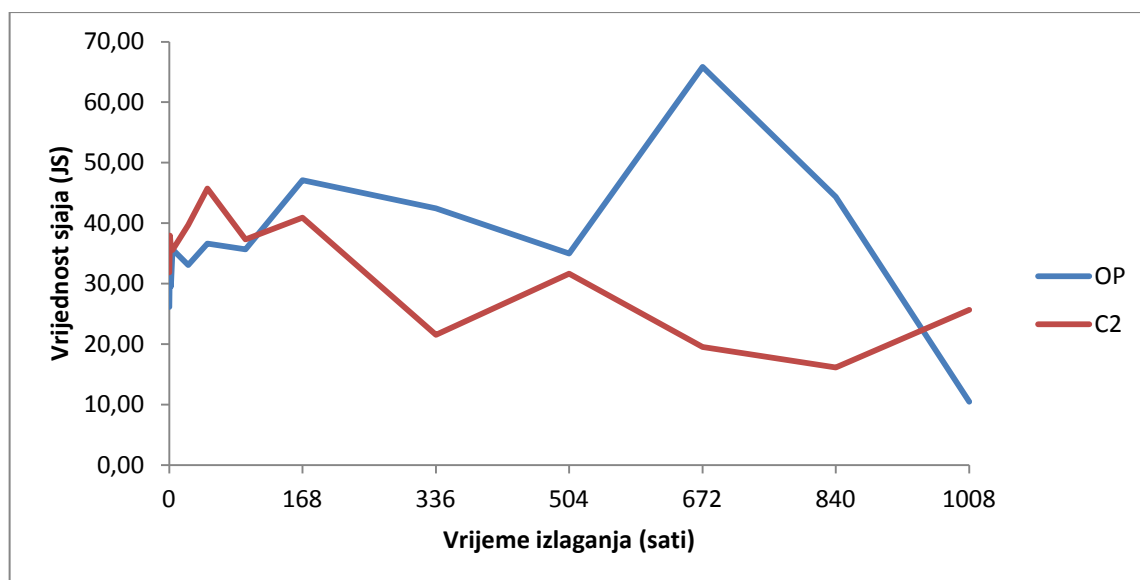


Slika 36. Prikaz ukupne promjene boje (ΔE^*) na sustavima premaza OP i C2

Dobiveni rezultati promjene boje (slika 36) nisu očekivani s obzirom da je uzorak koji sadrži 2 % nanočestica cerijevog oksida u osnovnom premazu jače promijenio boju tijekom ubrzanog izlaganja nego osnovni premaz bez nanočestica. Izražena promjena boje oba premaza nakon 672 sata ubrzanog izlaganja posljedica je izraženog tamnjenja (slika 33).

4.8. Rezultati mjerenja sjaja

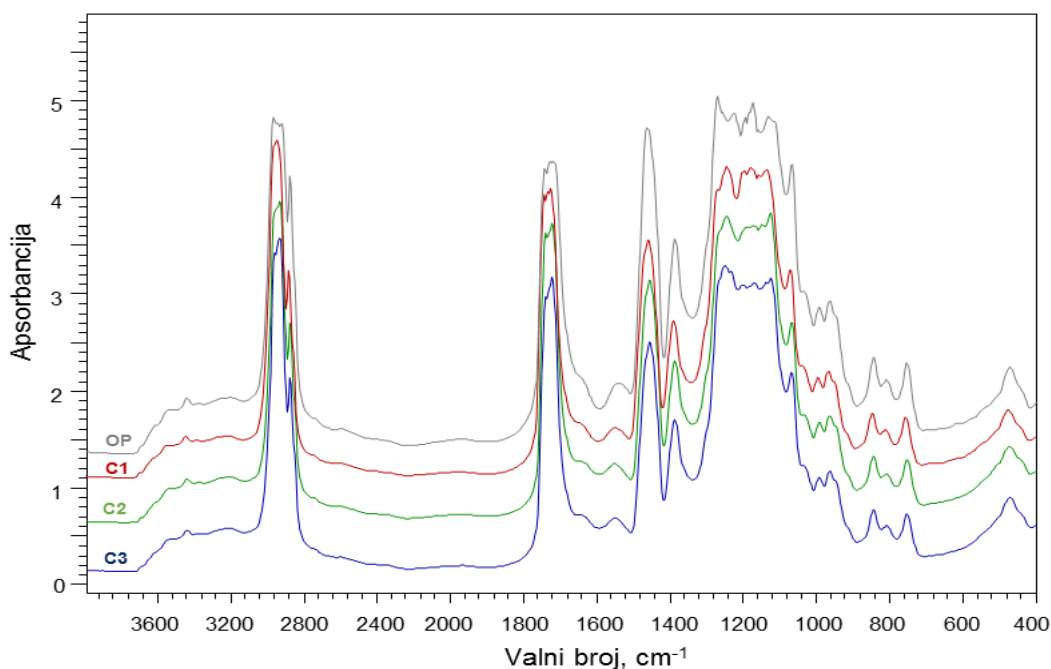
Iz dobivenih rezultata vidljivo je da osnovni premaz ima najveću vrijednost sjaja nakon 672 sata izlaganja, a krajnja vrijednost sjaja je manja nego početna. Premaz s cerijevim oksidom ima najveću vrijednost nakon 48 sati izlaganja, a sjaj nakon 1008 sati je manji nego prije izlaganja (slika 37). Razlika između početnog sjaja i sjaja nakon 1008 sati veća je na osnovnom premazu nego na premazu s cerijevim oksidom.



Slika 37. Prikaz promjene sjaja na sustavima premaza OP i C2

4.9. Rezultati određivanja kemijskih promjena na površini uzoraka slobodnih filmova

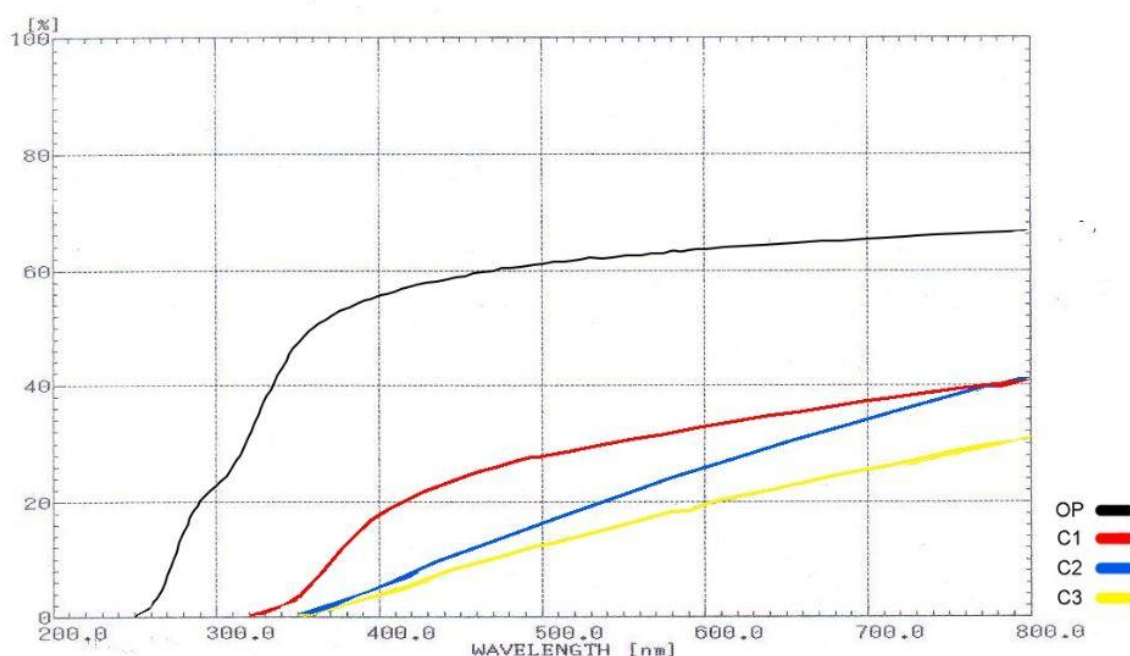
Kemijskom analizom slobodnih filmova poliakrilatnog vodenog premaza nisu utvrđene izražene promjene s dodatkom nanočestica u CeO_2 u osnovni premaz (slika 35). Na FTIR spektrima vidljive su karakteristične vrpce koje se pripisuju poliakrilatima. Područje između $2970 - 2875 \text{ cm}^{-1}$ odgovara C-H istezanju metilnih i metilenskih grupa. Vrpca na 1730 cm^{-1} pripisuje se karbonilnim grupama poliakrilatnog premaza, vrpca na 1459 cm^{-1} karakteristična je za COO^- istezanje, a područje između $1270 - 1125 \text{ cm}^{-1}$ karakteristično je za C-O istezanje (Liufu i sur., 2005).



Slika 38. FTIR spektri slobodnih filmova osnovnog premaza i premaza s dodatkom nanočestica

4.10. Rezultati određivanja transmitancije slobodnih filmova premaza

Transmitancija je udio upadnog zračenja dane valne duljine koji je prošao kroz medij na koji pada zračenje. Dodatkom nanočestica dolazi do smanjenja transmitancije u vidljivom i UV području sve do 320 nm. Što je veći udio nanočestica to je smanjenje transmitancije veće, pogotovo u području između 320 nm i 400 nm (slika 36). Smanjenje transmitancije u vidljivom području uzrokovalo je blago mliječno obojenje premaza. Utvrđena smanjena transmitancija može upućivati na povećanu zaštitnu funkciju premaza s nanočesticama od štetnog djelovanja sunčevog zračenja.



Slika 39. Transmitancija slobodnih filmova osnovnog premaza i premaza s dodatkom nanočestica

5. ZAKLJUČAK

Iz dobivenih rezultata mjerenja viskoznosti možemo zaključiti da viskoznost osnovnog premaza ovisi o brzini, tj. da je osnovna lazura nenjutnovska tekućina. Nadalje, osnovna lazura je pseudoplastičan fluid jer dolazi do smanjenja viskoznosti povećanjem brzine, a uz to je i tiksotropna zbog histereze pri smanjenju i povećanju brzine smicanja. Viskoznost premaza s dodanim nanočesticama manja je nego viskoznost premaza bez nanočestica i ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini jako je mala. Premaz s nanočesticama cerijevog oksida više pokazuje ponašanje njutnovskog fluida.

Što se gustoće tiče, najmanju gustoću ima osnovni premaz, a najveću osnovni premaz s 2 % cerijevog oksida. Iz toga možemo zaključiti da se povećanjem udjela nanočestica u premazu povećava i njegova gustoća.

Najveći udio suhe tvari ima osnovni premaz, nakon njega slijede premazi koji sadrže nanočestice cerijevog oksida. Može se zaključiti da udio suhe tvari opada s povećanjem udjela nanočestica cerijevog oksida u premazu.

Iz dobivenih rezultata mjerenja debljine suhog filma može se zaključiti da udio nanočestica cerijevog oksida u premazu nema utjecaj na debljinu suhog filma.

Mjerenjem tvrdoće dolazi se do zaključka da su premazi s nanočesticama cerijevog oksida tvrdi od premaza bez nanočestica cerijevog oksida.

Prilikom mjerenja čvrstoće utvrđena je linearna ovisnost čvrstoće i udjela nanočestica u premazu. Povećanjem udjela nanočestica povećava se i čvrstoća premaza. Nadalje, dodavanjem nanočestica u premaz dolazi do smanjenja istezanja slobodnih filmova premaza, ali ne postoji linearna ovisnost smanjenja istezanja s povećanjem udjela nanočestica.

Ubrzanim izlaganjem UV zračenju i kondenzaciji u QUV uređaju premaza bez nanočestica i premaza s 2 % nanočestica cerijevog oksida povećala im se promjena boje. Međutim, dodatak nanočestica cerijevog oksida u premaz uzrokovao je veću promjenu boje u odnosu na premaz bez nanočestica što je bio neočekivani rezultat. Na ukupnu promjenu boje najveći su utjecaj imale promjene koordinata L^* i b^* , dok je utjecaj koordinate a^* bio jako mali.

Rezultati mjerenja sjaja pokazuju da je do veće promjene sjaja tijekom ubrzanog izlaganja došlo na osnovnom premazu (bez nanočestica) nego na premazu s nanočesticama cerijevog oksida.

Kemijskom analizom poliakrilatnog vodenog premaza nisu utvrđene izražene promjene s dodatkom nanočestica cerijevog oksida u osnovni premaz što nam govori da nanočestice nemaju prevelik utjecaj na kemijske promjene na površini uzoraka slobodnih filmova.

Iz mjerenja transmitancije slobodnih filmova osnovnog premaza i premaza s dodatkom nanočestica možemo zaključiti da se povećanjem udjela nanočestica smanjuje transmitancija.

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da su nanočestice utjecale na viskoznost poliakrilatnog premaza, njegovu gustoću, udio suhe tvari, tvrdoću, čvrstoću, boju, sjaj i transmitanciju, a nisu imale utjecaja na debljinu suhog filma, istezanje i kemijske promjene na površini slobodnih filmova.

LITERATURA

1. Belinka. Što su lazure?
Raspoloživo na: <http://hr.belinka.com/belinka-belles/savjeti/abeceda-zastite-drva-/sto-su-lazure-/> (02.07.2016)
2. Hegedus i dr. 2008, www.antaria.com
3. Jirouš-Rajković, V.: Reološka svojstva premaza. Predavanje. Merlin 2015/2016.
4. Jirouš – Rajković, V.; Turkulin, H.; Živković, V. Metode poboljšanja svojstava građevnog drva // Drvna industrija, 58, 1(2007), str. 23-33.
5. Jirouš - Rajković, V.; Dekorativno-zaštitna sredstva impregnacije, temeljni nanosi, lazure; ppt prezentacija, predavanje, Merlin 2015/2016.
6. Liufu, S. C.; Xiao, H. N.; Li, Y. P. 2005: Thermal analysis and degradation mechanism of polyacrylate/ZnO nanocomposites. Polymer Degradation and Stability, 87(1):103-110.
7. Ljuljka, B.; Jirouš - Rajković, V. (2005): Osnove površinske obrade drva, Zagreb, SAND d.o.o.
8. Ljuljka, B.; Jirouš - Rajković, V. (2005): Osnove površinske obrade drva, str. 97-102.
9. Miklečić, J. Postojanost poliakrilatnih nanopremaza na toplinski modificirano drvo. Doktorski rad. Zagreb: Šumarski fakultet, 2013.
10. Petrović, M. Trajnost tankoslojnih lazura. Diplomski rad. Zaagreb: Šumarski fakultet, 2005.
11. Piližota, V., 2009: Nanotehnologija u prehrambenoj tehnologiji; ppt prezentacija
Raspoloživo na: <https://www.ptfos.hr/pdf/dkt/Nanotehnologija.pps>
12. Pintar, M. Nano premazi u površinskoj obradi drva. Diplomski rad. Zagreb: Šumarski fakultet, 2012.
13. PSE by Borislav Dopuđa 1999-2008
<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ce/index.html#OPCENITO> (02.07.2016)
14. PSE by Borislav Dopuđa 1999-2008
<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ce/spojevi.html> (02.07.2016)
15. Šćuric, S. Stabilnost boje toplinski modificiranog drva površinski obrađenog kemijskim močilom. Diplomski rad. Zagreb: Šumarski fakultet, 2013.
16. Technical Information L-NI 1; Nanotechnology Additives (03.07.2016.)
17. http://www.sumfak.unizg.hr/Upload/design/datoteke/katalog_opreme_sumarskog_fakulteta.pdf (09.07.2016.)

18. www.q-lab.com (20.08.2016)